

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-192361

⑬ Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)8月22日

G 03 F 7/039  
H 01 L 21/027

5 0 1

7124-2H

2104-5F H 01 L 21/30 3 0 1 R

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全4頁)

⑮ 発明の名称 バタン形成材料

⑯ 特 願 平1-331345

⑰ 出 願 平1(1989)12月22日

⑱ 発 明 者 白 石 洋 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内  
 ⑱ 発 明 者 上 野 巧 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内  
 ⑱ 発 明 者 林 伸 明 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内  
 ⑲ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地  
 ⑲ 出 願 人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号  
 ⑲ 代 理 人 弁理士 小川 勝男 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

バタン形成材料

## 2. 特許請求の範囲

1. 酸を触媒とする反応によりアルカリ水溶液に対する溶解性を変化させる反応性を持った露体と、フェノール性水酸基を2個以上有する化合物とアルキルスルホン酸とのエステルからなる酸前駆体と保膜剤とを含むことを特徴とするバタン形成材料。

2. 酸を触媒とする反応によりアルカリ水溶液に対する溶解性を変化させる反応性を持った露体と、加水分解反応によってアルカリ親和性官能基を有する化合物と酸性化合物とを生成する化合物と保膜剤とを含むことを特徴とするバタン形成材料。

3. 特許請求の範囲第1項または第2項記載のバタン形成材料であって、酸を触媒とする反応によりアルカリ水溶液に対する溶解性を変化させる反応性が溶解性を増加させる反応性であるこ

とを特徴とするバタン形成材料。

4. 特許請求の範囲第1項または第2項記載のバタン形成材料であって、当該保膜剤が多価アルコールからなることを特徴とするバタン形成材料。

## 3. 発明の詳細な説明

## 【産業上の利用分野】

本発明は、半導体装置等の微細加工に用いられる微細バタン形成材料に係り、特に、紫外線、遠紫外線、X線、電子線等の放射線のバタン状照射によりバタン潜像形成部に酸を生成せしめ、この酸を触媒とする反応によって、当該照射部と未照射部のアルカリ水溶液に対する溶解性を変化させ、アルカリ水溶液を現像液とする工程によりバタンを現出させるバタン形成材料に関する。

## 【従来の技術】

従来、紫外線等、活性化学線のバタン状照射によりバタン潜像形成部に酸を生成せしめ、この酸を触媒とする反応によって、当該照射部と未照射部の現像液に対する溶解性を変化させ、現像工程

## 特開平3-192361(2)

によりパタンを現出させるパタン形成材料、及びそれを用いたパタン形成方法に関しては、米国特許第3779778号、特公昭62-39420、特公昭62-39421、特開昭59-45439、特開昭62-164045等に記載の組成物等が知られている。これらは、酸触媒下で反応性の高い媒体と活性化学種の照射で酸を生成する酸前駆体とを含む。

この酸前駆体としては、上記従来技術によれば、各種ジアソニウム塩、各種ハロゲン化物、各種オニウム塩、などが知られていた。

しかし、一般にジアソニウム塩は、安定に使用できる条件が限られており、実用的なパタン形成材料の酸前駆体組成として使用するには、その安定性に問題がある。

また、各種ハロゲン化合物は、工業的に多量に用いる場合には、環境汚染に対する考慮が必要であるので、工業的に使用するパタン形成材料の酸前駆体として用いるには、不利である。

さらに、半導体工業における微細パタン形成に

使用されるパタン形成材料の現像液には、アルカリ水溶液がよく用いられているが、上記従来技術の酸前駆体のひとつであるオニウム塩は、アルカリ水溶液に対する溶解阻害効果が大きく、特に、アルカリ水溶液現像によってポジ型のパタン形成を行なうのに制御が困難であるという問題点がある。

## 【発明が解決しようとする課題】

上記従来技術に用いられている酸前駆体は、安定で、環境汚染の可能性がある、工業的に有利なアルカリ水溶液現像に対する配慮がなされたものではなかった。これを解決するために、特開平1-66281によれば、フェノール性水酸基を2個以上有する化合物とアルキルスルホン酸とのエステルからなる酸前駆体が用いられた。

本発明の目的は、上記従来技術に用いられている酸前駆体の問題点を克服し、フェノール性水酸基を2個以上有する化合物とアルキルスルホン酸とのエステルからなる酸前駆体をさらに効果的に使用したパタン形成材料を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

上記目的は、酸を触媒とする反応によりアルカリ水溶液に対する溶解性を変化させる反応性を持った媒体と、フェノール性水酸基を2個以上有する化合物とアルキルスルホン酸とのエステルからなる酸前駆体と保湿剤とを含むパタン形成材料により達成される。

本発明のフェノール性水酸基を2個以上有する化合物とアルキルスルホン酸とのエステルからなる酸前駆体化合物の例としては、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、ピロガロール、オキシヒドロキノン、フロログルシン、トリヒドロベンゾフェノン、テトラヒドロベンゾフェノン、没食子酸エステルなどのフェノール性水酸基とアルキルスルホン酸とのエステルが上げられる。

上記アルキルスルホン酸のアルキル基としては、 $C_nH_{2n+1}$ が一般的であり、中でも  $n = 1 \sim 4$  の範囲にあるものが効果的である。アルキル基中の水素の一部又は全部をフッ素或は、塩素等の電気陰性度の大きなハロゲンで置換したものも有効で

ある。

本発明の酸前駆体に用いるアルキルスルホン酸エステルはフェノール性水酸基を2個以上含む化合物の水酸基の全てをエステルにする必要はなく水酸基を残してもよい。水酸基を残すことにより上記反応性媒体のアルカリ水溶液に対する溶解性を制御することができる。

上記アルキルスルホン酸エステルからなる酸前駆体と合わせて使用される保湿剤には、ペンタメチレングリコール、テトラエチレングリコール等の界面活性剤やグリセリン等の多価アルコールが使用できる。

## 【作用】

本発明の特長は、フェノール性水酸基を2個以上有する化合物とアルキルスルホン酸とのエステルからなる酸前駆体を保湿剤と合わせて用いることにある。

フェノール性水酸基を2個以上有する化合物とアルキルスルホン酸とのエステルからなる酸前駆体は、紫外線、遠紫外線、X線、電子線等の活性

## 特開平3-192361 (3)

化学線の照射により加水分解反応を起こす。酸を触媒とする反応によりアルカリ水溶液に対する溶解性を変化させる反応性を持った媒体中に、上記酸前駆体が存在し、かつ、少量の水分子が実質的に存在すれば、上記加水分解反応は、容易に起こる。上記水分子の組成によって定まる平衡量は、雰囲気中から供給される。組成中に保湿剤が存在すると上記平衡はより含水量の大きい方に移り、上記加水分解反応はより起こりやすくなる。従って、保湿剤を含有させた系の感度は、それを含有させない系に比べて著しく高感度にできる。

## 〔実施例〕

以下、本発明を実施例をもって、説明する。実施例では、高分子溶解阻害剤を用いた水性アルカリ現像型のポジ型レジストについて述べているが、本発明は、これに限定されるものではなく、放射線誘起加水分解反応によって酸を生成する酸前駆体を用いるパタン形成材料であれば、保湿剤を合わせて用いることにより、感度を高めることができる。

を100℃、10分間熱処理して試露像部分のアルカリ水溶液に対する溶解性を増加させる反応を促進した。その後、水酸化テトラメチルアンモニウム2.38重量パーセントを含む水溶液を現像液に100秒間浸漬し、照射部の残留膜厚を測定した。この残留膜厚と電子線照射量の関係から電子線感度特性を求めた。

第1図にこのようにして求めた本実施例の保湿剤を含む系の電子線感度特性（曲線A）と比較のために保湿剤を除いた系の電子線感度特性（曲線B）を示す。第1図に示されるように、保湿剤を合わせ用いることで、それを用いない従来例に比して、およそ5倍の高感度化がはかられた。

本発明の保湿剤を合わせ用いたレジスト液を塗布した基板に電子線描画装置を用いて、電子線を配線パタン状に描画した。電子線の加速電圧は、30kV、照射量は、1.8μC/cm<sup>2</sup>であった。電子線によって配線パタンの潜像を形成したのち、上記基板を100℃、10分間熱処理して該潜像部分のアルカリ水溶液に対する溶解性を増加させる

## （実施例1）

m,p-クレゾールノボラック樹脂：80重量部、テトラヒドロピラニル基によって側鎖の水酸基のほぼ100%を保護したポリ(p-ビニルフェノール)：10重量部、酸前駆体として1,2,3-トリメチルスルホニルオキシベンゼン：2.5重量部及び保湿剤としてペンタメチレングリコール：5重量部を酢酸メチルセロソルブに溶解して、固形分濃度約20重量パーセントの溶液を調合した後、これを孔径0.2μmのテフロンメンブレンフィルタを用いて濾過し、レジスト溶液を得た。比較のために上記組成のうち保湿剤として加えたペンタメチレングリコールを除いてあとは同様にして比較試料溶液を得た。

上記レジスト溶液及び比較試料溶液を回転塗布法でシリコン基板上に塗布し、100℃、10分間熱処理してそれぞれ0.8μmの厚さのレジスト膜及び比較試料膜を得た。加速電圧30kVの電子線照射装置を用いて所定照射量の電子線を当該試料基板及び比較試料基板上に照射し、上記両基板

反応を促進した。上記の熱処理の後、水酸化テトラメチルアンモニウム2.38重量パーセントを含む水溶液を現像液に用いて潜像を形成したレジストを現像し、レジストパタンを得た。このとき、現像時間は、100秒で、得られたポジ型レジストパタンは、断面形状が良好なものであった。

## （実施例2）

保湿剤としてペンタメチレングリコールに代えてテトラエチレングリコールを用いた以外、実施例1と同様にして作成したパタン形成材料は、前記の比較例よりおよそ5倍高感度を有していた。

## （実施例3）

保湿剤としてペンタメチレングリコールに代えてグリセリンを用いた以外は、実施例1と同様にしてパタン形成材料を得た。本実施例においても、比較例よりおよそ5倍高感度のレジストを得た。

上記実施例は、いずれも活性化学線に電子線を用いた方法について述べたが、本発明は、これらに限定されるものではない。潜像形成にイオン線等の他の荷電粒子線、あるいはX線、紫外線等を

## 特開平3-192361(4)

用いても、酸前駆体は電子線照射の場合と同様に酸を生成し、前記各実施例と同様の高感度化が達成された。

## 【発明の効果】

以上述べてきたように、本発明によるパタン形成材料を用いることによって、従来技術の有していた課題を解消して、高い効率でパタン形成が実現できたので、高感度半導体装置を歩留まりよく、かつ、容易に得ることができた。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例になるポジ型レジスト及び比較のため保湿剤を除いた従来例の電子線感度特性図である。

## 符号の説明

A…保湿剤を含む系の電子線感度特性

B…保湿剤を含まない比較系の電子線感度特性

代理人 弁理士 小川 勝男

第 1 図

